

**METHOD OF MANUFACTURING POROUS MATERIAL AND PAPER FOR STENCIL THEREWITH**

**Publication number:** JP2003096145

**Publication date:** 2003-04-03

**Inventor:** YAMAGUCHI HIDEYUKI

**Applicant:** RICOH KK; TOHOKU RIKO KK

**Classification:**

- international: **B41N1/24; B29C67/20; C08F290/06; C08J7/04; B29K101/12; B41N1/24; B29C67/20; C08F290/00; C08J7/00; (IPC1-7): C08F290/06; B29C67/20; B41N1/24; C08J7/04; B29K101/12**

- European:

**Application number:** JP20010288208 20010921

**Priority number(s):** JP20010288208 20010921

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003096145**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of making a paper for heat sensitive stencil printing having uniform ink passage and excellent in solid stuffing, showing no transparency showing little changeover time, and using no or little organic solvent, by providing a paper for heat sensitive stencil printing having a porous resin film on one side of a thermoplastic resin film, and a method of making a paper for heat sensitive stencil printing having uniform ink passage and excellent in solid stuffing, showing no offsetting, excellent in transportation, showing little changeover time, and using no or little organic solvent, by providing a paper for heat sensitive stencil printing having a laminated porous fiber layer on a porous resin film surface which is set on one side of a thermoplastic resin film. **SOLUTION:** In this method of manufacturing porous material, a water in oil type emulsion of an electron beam curing resin or an ultraviolet ray curing resin is irradiated with an electron beam or an ultraviolet ray to cure the resin component, then the water component is dried up.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96145

(P2003-96145A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	2 H 1 1 4
B 2 9 C 67/20		B 2 9 C 67/20	Z 4 F 0 0 6
B 4 1 N 1/24	1 0 2	B 4 1 N 1/24	1 0 2 4 F 2 1 2
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	Z 4 J 0 2 7
// B 2 9 K 101:12		B 2 9 K 101:12	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-288208(P2001-288208)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	平成13年9月21日(2001.9.21)	(71) 出願人	000221937 東北リコー株式会社 宮城県柴田郡桑田町大字中名生字神明堂 3 番地の 1
		(72) 発明者	山口 秀幸 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質体の製造方法及びそれを用いた孔版用原紙

## (57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂フィルムの片面に多孔性樹脂膜を有する感熱孔版印刷用原紙を提供することにより、インキ通過性が均一でベタ埋まりに優れ、裏移りがなく、且つ経時変化の少ない有機溶剤を全く使用しないか、または有機溶剤の使用量を少なくした感熱孔版印刷用原紙の製造方法を提供するとともに、熱可塑性樹脂フィルムの片面に多孔性樹脂膜を設け、該多孔性樹脂膜面に多孔性繊維層を積層した感熱孔版印刷用原紙を提供することにより、インキ通過性が均一でベタ埋まりに優れ、裏移りがなく、且つ搬送性が優れ、且つ経時変化の少ない有機溶剤を全く使用しないか又は、有機溶剤の使用量を少なくした感熱孔版印刷用原紙の製造方法を提供すること。

【解決手段】 電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂の油中水型エマルジョンに電子線又は紫外線を照射して樹脂成分を硬化させた後、水相成分を乾燥せしめることを特徴とする多孔質体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂の油中水型エマルジョンに電子線又は紫外線を照射して樹脂成分を硬化させた後、水相成分を乾燥せしめることを特徴とする多孔質体の製造方法。

【請求項2】 熱可塑性樹脂フィルムの一の面上に、電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂の油中水型エマルジョンを塗布後、電子線又は紫外線を照射して樹脂成分を硬化させ、さらに水相成分を乾燥せしめることで得られる多孔膜を有することを特徴とする感熱孔版印刷用原紙。

【請求項3】 熱可塑性樹脂フィルムの片面に電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂からなる多孔性樹脂膜を設け、更に該多孔性樹脂膜面に坪量 $1\sim 15\text{ g/m}^2$ の多孔性繊維膜を積層したことを特徴とする請求項2に記載の感熱孔版印刷用原紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質体の製造方法及びそれを用いた感熱孔版印刷用原紙に関し、更に詳しくはインキ通過性が均一で高画質で裏移りのない印刷物が得られる感熱孔版印刷用原紙に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より感熱孔版印刷用原紙（以下、単に「原紙」と呼ぶことがある）としては、ポリエステル系フィルム、塩化ビニル系フィルム等の熱可塑性樹脂フィルムに、天然繊維、合成繊維、あるいはこれらを混抄した薄葉紙、不織布、紗等によって構成された多孔性支持体を接着剤で貼り合せた構造のものが知られている（例えば、特開昭51-2513号公報、特開昭57-182495号公報等）。しかし、こうした繊維からなる多孔性薄葉紙を支持体として用いた感熱孔版印刷用原紙は、次のような問題点がある。

(1) 接着剤を用いた多孔性薄葉紙とフィルムを貼り合わせるにより、接着剤が多孔性薄葉紙の繊維間に鳥の水溜りのように集積し、その部分がサーマルヘッドによる穿孔が行なわれにくくなり、インキの通過が妨げられ印刷抜け等のムラが発生しやすくなる。

(2) 多孔性薄葉紙の繊維自体がインキの通過を妨げ、印刷ムラが発生しやすくなる。

(3) 多孔性薄葉紙の繊維目によりフィルム面の平滑性が低下しサーマルヘッドとの密着が悪く未穿孔部ができるため印刷ムラが発生する。

(4) 多孔性薄葉紙では、インキの制御には限界があり印刷品質に対し過剰なインキを通過させたり、インキの通過が部分的に不均一でその結果、裏移りが発生する。

【0003】 これら感熱孔版印刷用原紙における重要な項目であるインキ通過性は、多孔性支持体の影響を受けることがわかっており、いくつかの提案がなされている（例えば、特開平1-267094号公報、特開昭59

-16793号公報、特開平3-8892号公報等）。特に近年では、繊維径の細いものを使用して抄紙した多孔性支持体が多く用いられている。しかしながら、繊維径の細いものは高価であり、コスト高になるといった問題があった。

【0004】 穿孔性を改善するため接着層として微多孔性樹脂を含む接着層を設けることが提案されている（特開平9-52469号公報）。しかし、接着層として微多孔性層を塗布後直ちに多孔性支持体とウエットラミネート法により貼り合わさるため、微多孔層ができにくいと共に印刷時、ベタ画像に多孔性支持体の繊維による白抜けが発生し易い問題点がある。

【0005】 本発明者等は、先に熱可塑性フィルムの片面に多孔性樹脂膜を設けた感熱孔版マスターを提案し（特開平07-139918号公報、特開平07-7305102号公報等）、高印刷画質で裏移りのない印刷物が得た。しかし、ここに使用される多孔性樹脂膜形成用塗布液は多量の有機溶剤を用いているため製造装置が防爆型、溶剤回収装置を必要として高価であったり、地球環境上も望ましいものではなかった。また、残留溶剤の影響により、穿孔感度が劣化したり、フィルム収縮が起こりカール性が悪化したりという、いわゆる経時変化が起こる問題があった。

【0006】 また、本発明者等はその後の特開平10-147075号公報、特開平10-236011号公報にて、熱可塑性樹脂フィルムの一面上に樹脂からなる多孔性樹脂膜を有し、更にその表面に繊維状物質からなる多孔性繊維膜を積層してなる感熱孔版印刷用原紙を提案した。この感熱孔版印刷用原紙は、従来の感熱孔版印刷用原紙のベース部分の機能分離をするという考えより発案されたものであり、多孔性樹脂膜でインキ制御を行ない、多孔性繊維膜を積層することで高印刷画質で裏移りのない印刷物が得られると共に搬送性、耐屈性に必要なコシ・強度を得ることができた。しかしながら、ここに使用される多孔性樹脂膜形成用塗布液も前記同様、多量の有機溶剤を用いているため製造装置が防爆型、溶剤回収装置を必要として高価であったり、地球環境上も望ましいものではなかった。また、残留溶剤の影響による経時変化に関して、カール性に関しては影響が小さいものの穿孔感度の劣化は解決できていなかった。

【0007】 特公6-47316号公報、特公6-47317号公報には電子線硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂によりインキ通過性を有する支持体を形成する感熱孔版印刷用原紙の製造方法が開示されている。しかしながらこの方法では、支持体のパターンをグラビア等で形成しようとするものであり、凹部以外の樹脂を掻き落す必要があるが皆無とすることは困難であり、グラビアのパターン通りに多孔は形成されず皮膜状の箇所でインキ通過性を阻害するという課題があった。また一つ一つの凸部を大きくするのは限界があり、搬送・耐屈性

に必要な強度を得るのが困難であった。塗工する電子線硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂はエマルジョンまたは溶剤に溶解した状態で使用することも開示されているが、塗工液を熱可塑性樹脂フィルム上に塗布し溶媒を乾燥させた後、電子線ないし紫外線を照射するため、樹脂成分が凝集した状態で硬化されるので上記のような問題は解決できていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、熱可塑性樹脂フィルムの片面に多孔性樹脂膜を有する感熱孔版印刷用原紙を提供することにより、インキ通過性が均一でベタ埋まりに優れ、裏移りがなく、且つ経時変化の少ない有機溶剤を全く使用しないか、または有機溶剤の使用量を少なくした感熱孔版印刷用原紙の製造方法を提供することにより、熱可塑性樹脂フィルムの片面に多孔性樹脂膜を設け、該多孔性樹脂膜面に多孔性繊維層を積層した感熱孔版印刷用原紙を提供することにより、インキ通過性が均一でベタ埋まりに優れ、裏移りがなく、且つ搬送性が優れ、且つ経時変化の少ない有機溶剤を全く使用しないか又は、有機溶剤の使用量を少なくした感熱孔版印刷用原紙の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の

(1)「電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂の油中水型エマルジョンに電子線又は紫外線を照射して樹脂成分を硬化させた後、水相成分を乾燥せしめることを特徴とする多孔質体の製造方法」により達成される。

【0010】また、上記課題は、本発明の(2)「熱可塑性樹脂フィルムの一の面上に、電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂の油中水型エマルジョンを塗布後、電子線又は紫外線を照射して樹脂成分を硬化させ、さらに水相成分を乾燥せしめることで得られる多孔膜を有することを特徴とする感熱孔版印刷用原紙」、(3)「熱可塑性樹脂フィルムの片面に電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂からなる多孔性樹脂膜を設け、更に該多孔性樹脂膜面に坪量 $1\sim 15\text{ g/m}^2$ の多孔性繊維膜を積層したことを特徴とする前記(2)項に記載の感熱孔版印刷用原紙」により達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の(1)は、電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂の油中水型エマルジョンに電子線又は紫外線を照射して樹脂成分を硬化させた後、水相成分を乾燥せしめることを特徴とする多孔質体の製造方法が提供される。本発明の電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂からなる多孔性樹脂膜の構造は、膜の内部及び表面に多数の空隙を持つ構造を有するものであれば良く、該空隙がインキの通過性の点から多孔性膜内において厚さ方向に連続して貫通している構造であるものが望ましい。本発明によれば、有機溶剤を全く使用しないか又

は、有機溶剤の使用量を少なくした状態で上記を達成できる。すなわち、本発明の形成方法によれば、電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂からなる油中水型樹脂エマルジョン(W/O型エマルジョン)を塗布し電子線又は、紫外線を照射して油層の樹脂成分を硬化後、水相を乾燥して多孔性樹脂膜を形成する方法により達成できる。この方法によれば、電子線硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂に水相が分散されてなる、いわゆる油中水型エマルジョンを基材上に塗布し、水相を乾燥する前の工程において電子線又は紫外線を照射して油相部の水相を硬化せしめることで多孔性樹脂膜の骨格を穿孔しを阻害しない大きさの状態で形成させ、その後水相を乾燥する際に貫通孔が形成され、インキ制御性の優れた感熱孔版印刷用原紙の多孔性樹脂膜を形成することができる。

【0012】本発明に使用される多孔性樹脂膜用の電子線又は、紫外線硬化樹脂としては主として、その構造中にラジカル重合性の二重結合を有するポリマー、例えば比較的低分子量のポリエステル、ポリエーテル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の(メタ)アクリレートとラジカル重合性の単官能モノマー或多官能モノマー等を含有するものであって、更に紫外線により架橋を行なう場合には光重合開始剤を含有するものであり、これら従来の電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂はいずれも本発明で使用する事ができる。

【0013】本発明の単官能モノマーとしては、ビニル系モノマー、例えば(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、ビニル異環化合物、N-ビニル化合物、スチレン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等が挙げられる。また多官能モノマーとしては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールポバニト(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(β-(メタ)アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート等が例示できる。

【0014】また、光重合開始剤としては、単官能のものとしては2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロパルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロルホスフェート、テトラヒドロフルフルアクリレート、テトラヒドロフルフルアクリレート、テトラヒドロフルフルアクリレート誘導体のアクリレートが挙げられる。また多官能のものとしては、ジシクロペンチルアクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジアルジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオ

ベンチルグリコール400ジアクリレート、ポリエチレングリコール400ジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオベンチルグリコールジアクリレート、トリオロビレングリコールジアクリレート、1, 3-ビス(3'-アクリルオキシエトキシ-2'-ヒドロキシプロピル)-5, 5'-ジメチルヒダントイン、ヒドロキシビバリン酸エステルネオベンチルグリコール誘導体のジアクリレート、トリメチロールポバントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が例示できる。

【0015】本発明のW/O型エマルジョンを得る方法としては親水基を導入した電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂からなる油相に攪拌しながら直接徐々に水層を添加して乳化してもW/O型エマルジョンを得ることができる。しかし、この場合水層の添加量を多くすることができないため多孔性樹脂膜の開孔率を高くできないことがある。従って、一般的には電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂に乳化剤を添加し、水層を添加して乳化してW/O型エマルジョンを得る方法が好ましい。

【0016】使用される乳化剤としては、従来公知の油中水型乳化剤が使用できるが分子中にポリオキシエチレン鎖を有するアルキルエーテル型ノニオン界面活性剤、ポリウレタン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤が好ましい。また、乳化剤のHLBとしては1~6程度が好ましい。

【0017】W/O型エマルジョンを形成する水層としては水単独でも良いが、W/O型エマルジョンの安定性を向上させるため、多孔性樹脂膜の開孔径をコントロールするために水溶性樹脂を添加して水層の粘度を高くすることが好ましい。

【0018】使用される水溶性樹脂としては澱粉、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、スチレン-マレイン酸共重合体、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム等の水溶性樹脂及び吸水性樹脂が使用できる。これらの水溶液の濃度としては0.1~10重量%、好ましくは0.3~3重量%、粘度としては5~100mPa・sec/28℃が好ましい。

【0019】なお、多孔性樹脂膜の形成、強度、孔径の大きさ等を調節するために、多孔性樹脂膜中に必要に応じてフィラーなどの添加剤を添加することができる。ここにおいてフィラーとは顔料、粉体や繊維状物質も含まれる概念である。その具体例としては、ケイ酸マグネシウム、セピオライト、チタン酸カリウム、ウオラストナイト、ゾノトライト、石膏繊維、等の鉱物系針状フィラー、非酸化物系針状ウイスカ、酸化物系ウイスカ、複酸化物系ウイスカ等の人工鉱物系針状フィラー、マイカ、ガラスフレーク、タルク等の板状フィラーが挙げら

れる。顔料は無機顔料のみならず有機の顔料、あるいはポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルクリル酸メチル等の有機ポリマー粒子そして酸化亜鉛、二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、タルク、カオリン、等である。松本油脂製薬株式会社のマイクロカプセル、マツモトマイクロスフィアも有効に利用できる。これら添加剤の添加量としては好ましくは電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂に対して5%~20%である。5%以下では添加剤の効果がなく、逆に20%以上ではフィルムとの接着性が悪くなる。

【0020】本発明の多孔性樹脂膜には、本発明の効果を阻害しない範囲内で帯電防止剤、スティック防止剤、界面活性剤、防腐剤、消泡剤などを併用することができる。本発明の多孔性樹脂膜の塗布方法としては、ブレードコーティング法、リバーシブルコーティング法、グラビアコーティング法、オフセットグラビアコーティング法、ナイフコーティング法、ダイコーティング法、キスコーティング法等いずれの方法でも均一に連続した塗膜が形成されていられ、特に限定されない。

【0021】電子線又は、紫外線照射は従来技術がそのまま使用でき、例えば電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バニダグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、エレクトロカレント型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000KeV、好ましくは100~300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用される。

【0022】また、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源から発する紫外線等が利用され、特に320~450nmの発光波長の間に連続波長を有するメタルハライドランプまたは無電極放電ランプDバブルを用いると硬化速度を向上できるので好ましい。これら放射線を照射すると雰囲気温度が上昇し、熱可塑性樹脂フィルム等が収縮する恐れがあるので、冷却装置を有するものが好ましい。電子線又は、紫外線照射して硬化した多孔性樹脂膜層はドライヤーで乾燥する。乾燥温度としては40~70℃が好ましく、70℃以上では熱収縮性フィルムが収縮するので好ましくない場合がある。

【0023】本発明の第(2)は、上記本発明の第(1)の製造方法により得られる多孔質膜を少なくとも熱可塑性樹脂フィルムの一の面上に有する感光版印刷用原紙である。本発明の多孔質膜の平均孔径は、感光版印刷用原紙としてのインキ通過性の面より2μm以上50μm以下、望ましくは5μm以上30μm以下が好ましい。平均孔径が2μmに満たない場合には、インキ通過性が悪く、50μmを超える場合にはインキが過剰に押し出され、裏汚れ(裏移り)やじみ等の不具合が発生する。即ち、平均孔径は小さすぎても大きすぎても

も良好な印刷品質が得られない。

【0024】多孔質膜の付着量は、 $3\text{ g/m}^2$ 以上、 $20\text{ g/m}^2$ 以下、望ましくは $5\text{ g/m}^2$ 以上 $10\text{ g/m}^2$ 以下である。 $3\text{ g/m}^2$ 未満では剛度が低く、 $20\text{ g/m}^2$ 以上ではインキ通過性を妨げて画像を悪くする。

【0025】本発明で使用できる熱可塑性樹脂フィルムは、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン又はその共重合体などの従来公知のものが用いられるが、穿孔感度の点からポリエステルフィルムが特に好ましく用いられる。

【0026】ポリエステルフィルムに用いられるポリエステルとして好ましくは、ポリエチレンテフトラート、エチレンテフトラートとエチレンイソフトラートとの共重合体、ヘキサメチレンテフトラートとシクロヘキサジメチレンテフトラートとの共重合体等を挙げることができる。穿孔感度を向上するために特に好ましいものとしては、エチレンテフトラートとエチレンイソフトラートとの共重合体、ヘキサメチレンテフトラートとシクロヘキサジメチレンテフトラートとの共重合体等を挙げることができる。

【0027】本発明における熱可塑性樹脂フィルムには、易滑性付与剤として例えば、クレー、マイカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、湿式あるいは乾式シリカなどの無機粒子、アクリル酸類、ステレン等を構成成分とする有機粒子、その他の添加剤等を配合することができる。

【0028】本発明における熱可塑性樹脂フィルムの厚さは、通常好ましくは $0.1\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.1\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ である。厚さが $5.0\text{ }\mu\text{m}$ を超えると穿孔性を低下する場合があります、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ より薄い製膜安定性が悪化したり、耐刷性が低下する場がある。

【0029】本発明は、多孔性樹脂膜との接着性を改良する目的で、熱可塑性樹脂フィルムの多孔性樹脂膜が塗られる面にコロナ処理をし、接着層を設けることができる。この接着層としては例えばポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、塩化ビニル-酢酸ビニル共ポリマー、塩化ビニル-塩化ビニリデン共ポリマー、塩化ビニル-アクリロニトリル共ポリマー、スチレン-アクリロニトリル共ポリマー、等のようなビニル系樹脂、ポリブチレン、ナイロン等のポリアミド、ポリフェニレンオキサイド、(メタ)アクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、これらの共重合体、混合物、変性体などが用いられる。更に本発明の効果を阻害しない範囲で、各種フィラー、帯電防止剤、スティック防止剤、界面活性剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、改質剤などを併用することができる。

【0030】また、より接着性を改善するためにポリイソシアネートを併用することが好ましい。特に好ましくはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂とポリイソシアネートを併用することが好ましい。サーマルヘッドでの穿孔性を改善するためには軟化点が $40\sim 150^\circ\text{C}$ のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂とポリイソシアネートを併用すると良い。ここでOH基/NC O基のモル比は $1/0.1\sim 1/20$ であるが必要とする特性に応じて適宜選択すれば良い。機能性薄層の軟化点を低下させるには軟化点の低い樹脂を使用しても、可塑剤等を添加して行っても良い。

【0031】薄層の乾燥後の厚さは $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらには $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、がより好ましい。 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと接着性改善効果が小さく、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ を超えると熱穿孔感度に悪影響を及ぼす。

【0032】本発明の感熱転写印刷用原紙は、フィルムのサーマルヘッドに接触すべき面に穿孔時の融着を防止するため、シリコンオイル、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、耐熱剤、酸化防止剤、有機粒子、無機粒子、顔料、分散剤、防腐剤、消泡剤等からなる薄層を設けることが好ましい。該融着防止の薄層の厚みは好ましくは $0.005\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0033】本発明の第(3)は、熱可塑性樹脂フィルムの片面に電子線硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂からなる多孔性樹脂膜を設け、さらに該多孔性樹脂膜面に多孔性繊維層を積層したことを特徴とする感熱転写印刷用原紙である。この多孔性樹脂膜は第(2)の実施形態と同様にして形成される。但し、多孔性樹脂膜の付着量はインキ通過の制御ができる付着量であれば良いので、 $0.1\text{ g/m}^2$ 以上 $10\text{ g/m}^2$ 以下、好ましくは $0.5\text{ g/m}^2$ 以上 $5\text{ g/m}^2$ 以下である。付着量が $0.1\text{ g/m}^2$ 未満ではインキの制御ができなく、 $5\text{ g/m}^2$ を超えると印刷画像の立ち上がりが遅くなる。

【0034】本発明の第(2)の実施形態に使用される多孔性繊維膜は、従来から感熱性孔版印刷に用いられているものが使用できる。すなわち、こうぞ、みつた、マニラ麻等の天然繊維、レーヨン、ビニロン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の化学繊維の単独又は混合した、坪量 $1\sim 15\text{ g/m}^2$ 程度の薄葉紙が好ましく、更に好ましくは坪量 $3\sim 10\text{ g/m}^2$ の範囲である。坪量が $1\text{ g/m}^2$ 未満では十分なコシ・強度が得られず、また坪量が $15\text{ g/m}^2$ 以上では、インキ通過性が悪化し印刷上りが遅くなり、また排版時に版に付着するインキ(排版インキ量)の量が多くなるという問題がある。

【0035】また、多孔性繊維膜は、繊維間の結着力を強めるために樹脂等を加工しても良い。この場合使用さ

れる塗工物としてはビスコース、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、SBR、NBR等の合成ゴム、PVA、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられるが特に限定されない。

【0036】本発明の多孔性樹脂膜と多孔性繊維膜の積層は、接着剤を用いても用いなくてもどちらでも良いが、接着剤を用いない場合、多孔質膜を接着剤として使用することがあり、多孔質の形成を阻害する恐れがあるため、多孔質膜を形成後、接着剤を用いて接着するのが好ましい。

【0037】本発明における熱可塑性樹脂フィルムに形成されている多孔性樹脂膜と繊維からなる多孔性繊維膜の積層接着に使用される接着剤としては、酢酸ビニル系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、EVA系接着剤、電離放射線硬化型接着剤等、従来から使用されているものが使用できる。

【0038】その中でも溶剤を使用しない点からも無溶剤系のウレタンプレポリマー系接着剤、電離放射線硬化型接着剤が好ましい。無溶剤型ポリウレタンプレポリマー系接着剤としては、両末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等のポリオール成分とイソシアネート成分の反応により得られる一液型硬化型のウレタンプレポリマーや、またはポリオール成分とイソシアネート成分に分かれた二液硬化型の接着剤が挙げられるが特に限定されるものではない。イソシアネート成分としては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、2,4-ジイソシアネート-1-メチルシクロヘキサン、2,6-ジイソシアネート-1-メチルシクロヘキサン、ジイソシアネートシクロブタン、テトラメチレンジイソシアネート、O-、m-、およびp-キシレンジイソシアネート(XDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサヒドロメチルシレンジイソシアネート(HXDI)、およびリンジイソシアネートアルキルエステル(該アルキルエステルのアルキル部分は1〜6個の炭素原子を有することが望ましい)等のような樹脂族または脂環式ジイソシアネート:トリレン-2,4-ジイソシアネート(TDI)、トリレン-2,6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、m-およびp-フェニレンジイソシアネート、クロロフェニレン-2,4-ジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネートおよびジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート:並びにこれらの混合物が用いられる。また、電離放

射線硬化型接着剤としては前記多孔性樹脂膜に使用した電子線硬化樹脂又は、紫外線硬化樹脂を用いることができる。

【0039】接着剤の塗布方法は、ロールコーティング法、ブレードコーティング法、リバースロールコーティング法、グラビアコーティング法、ナイフコーティング法、スプレーコーティング法、オフセットグラビアコーティング法、キスコーティング法、バーコーティング法等いずれの方法でも良く、特に限定されない。接着剤を塗布する面としては、多孔性樹脂膜、多孔性繊維膜どちらに塗布しても良いが多孔性樹脂膜の開口部を閉塞しないためには多孔性繊維膜に塗工したほうが好ましい。多孔性繊維膜に接着剤を塗布する場合、あまり粘度が高いと繊維が脱落し塗工不良が発生するので、ロールを加熱することで粘度を下げ5000cps以下で塗工するのが好ましい。更に好ましくは300〜3000cpsの間で塗工するのが好ましい。粘度が300cps以下であるとき多孔性樹脂膜と貼り合せ後に開口部を閉塞しインキ通過性を阻害する可能性があり、5000cps以上であると多孔性繊維膜の繊維脱落が起こり易くなる。

【0040】湿気硬化型ウレタンプレポリマーを用いた場合、ロール状に巻かれた感熱転写印刷用原紙を反応を促進させる目的で、2〜4日間程度のキュアを行なうことが好ましい。キュアの温度として好ましくは50℃以下であり、更に好ましくは40℃以下である。50℃以上では熱可塑性樹脂フィルムの収縮が発生しカールの問題が起こる。

【0041】電離放射線硬化型接着剤の場合は、前記多孔性樹脂膜形成時と同様にして電子線又は紫外線を照射して硬化させる。

【0042】本発明における接着剤の乾燥後の塗布量は、 $0.05\text{g}/\text{m}^2 \sim 1.50\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内であれば良く、好ましくは $0.10\text{g}/\text{m}^2 \sim 1.00\text{g}/\text{m}^2$ である。乾燥後の塗布量が $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 未満だと接着性が低下し、また $1.50\text{g}/\text{m}^2$ 超過であるとインキ通過性阻害が発生する。

【0043】また、接着剤中に必要に応じて、帯電防止剤等を添加することもできる。帯電防止剤としては、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、カーボン、導電材料等が挙げられる。

【0044】本発明の感熱転写印刷用原紙は、フィルムのサーマルヘッドに接触すべき片面に穿孔時の融着を防止するため、シリコンオイル、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、耐熱剤、酸化防止剤、有機粒子、無機粒子、顔料、分散剤、防腐剤、消泡剤等からなる薄層を設けることが望ましい。該融着防止の薄層の厚みは好ましくは $0.005 \sim 0.4\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.4\mu\text{m}$ である。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】(実施例1) 熱可塑性樹脂フィルムとして厚さ2.0 $\mu$ mの二軸延伸ポリエスチルフィルムを用い、以下の処方からなる多孔性樹脂膜形成用W/Oエマル

(多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液)

電子線硬化樹脂	20重量部
(荒川化学工業(株)製、商品名ビームセットAQ-7)	
乳化剤	0.05重量部
(日光ケミカル(株)製、商品名ニコールSO15U)	
乳化剤	0.05重量部
(信越化学(株)製、商品名KF6012)	
乳化剤	0.1重量部
(ジョンソンポリマー(株)製、商品名ジョンクリル711)	
ヒドロキシエチルセルロース1%水溶液	20重量部

電子線硬化樹脂に乳化剤を添加して攪拌しながらヒドロキシエチルセルロース1%水溶液を滴下しながら加え60分攪拌して多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液を得た。

【0047】次いで、スティック防止層としてシリコンオイル(信越化学工業社製 SF8422)を乾燥後の付着量が0.05g/m<sup>2</sup>となるように塗布し本発明の感熱孔版印刷用原紙を得た。評価結果を表1に示す。

(多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液)

電子線硬化樹脂	20重量部
(荒川化学工業(株)製、商品名ビームセットAQ-7)	
乳化剤	0.1重量部
(日光ケミカル(株)製、商品名ニコールSO15U)	
乳化剤	0.1重量部
(信越化学(株)製、商品名KF6012)	
乳化剤	0.2重量部
(ジョンソンポリマー(株)製、商品名ジョンクリル11)	
ヒドロキシエチルセルロース1%水溶液	25重量部

電子線硬化樹脂に乳化剤を添加して攪拌しながらヒドロキシエチルセルロース1%水溶液を滴下しながら加え60分攪拌して多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液を得た。

【0049】次いでスティック防止層としてシリコンオイル(信越化学工業社製 SF8422)を乾燥後の付着量が0.05g/m<sup>2</sup>となるように塗布し本発明の感熱孔版印刷用原紙を得た。評価結果を表1に示す。

(多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液)

電子線硬化樹脂	20重量部
(荒川化学工業(株)製、商品名ビームセットAQ-7)	
乳化剤	0.1重量部
(日光ケミカル(株)製、商品名ニコールSO15U)	
乳化剤	0.1重量部
(信越化学(株)製、商品名KF6012)	
乳化剤	0.2重量部
(ジョンソンポリマー(株)製、商品名ジョンクリル711)	

ルジョン塗工液をダイコート方式で乾燥付着量が7.0g/m<sup>2</sup>になるよう塗工し、5Mradの電子線を照射して油層成分を硬化後、60℃で水相を乾燥して多孔性樹脂膜を設けた。

【0048】(実施例2) 熱可塑性樹脂フィルムとして厚さ2.0 $\mu$ mの二軸延伸ポリエスチルフィルムを用い、以下の処方からなる多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液をダイコート方式で乾燥付着量が6.0g/m<sup>2</sup>になるよう塗工し、5Mradの電子線を照射して油層成分を硬化後、60℃で水相を乾燥して多孔性樹脂膜を設けた。

【0050】(実施例3) 熱可塑性樹脂フィルムとして厚さ2.0 $\mu$ mの二軸延伸ポリエスチルフィルムを用い、以下の処方からなる多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液をダイコート方式で乾燥付着量が1.5g/m<sup>2</sup>になるよう塗工し、5Mradの電子線を照射して油層成分を硬化後、60℃で水相を乾燥して多孔性樹脂膜を設けた。



## ヒドロキシエチルセルロース1%水溶液

電子線硬化樹脂に乳化剤を添加して攪拌しながらヒドロキシエチルセルロース1%水溶液を滴下しながら加え60分攪拌して多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液を得た。

【0051】次いで短網抄紙機を用いて、繊維1.1デニールのバンダーPET繊維50重量部と繊維0.4デニールのPET繊維50重量部の坪量が10.0g/m<sup>2</sup>となるように抄紙し多孔性繊維膜を得た。続いて、電離放射線硬化性接着剤(荒川化学社製ビームセット502H)を60℃に加熱したロールコーターを用い付着量が0.3g/m<sup>2</sup>となるように、先に作成した多孔性繊維膜に延転後塗布し、先に作成した多孔性樹脂膜面とラミネートを行ない、5Mradの電子線を照射した。

(多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液)

電子線硬化樹脂	20重量部
(荒川化学工業(株)製、商品名ビームセットAQ-11)	
重合開始剤(イルガキュア184)	0.10重量部
乳化剤	0.05重量部
(日光ケミカル(株)製、商品名ニコールSO15U)	
乳化剤	0.05重量部
(信越化学(株)製、商品名KF6012)	
乳化剤	0.1重量部
(ジョンソンポリマー(株)製、商品名ジョンクリル711)	

## ヒドロキシエチルセルロース1%水溶液

電子線硬化樹脂に乳化剤を添加して攪拌しながらヒドロキシエチルセルロース1%水溶液を滴下しながら加え60分攪拌して多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液を得た。

【0053】次いで、円網(第1紙層形成)と短網(第2紙層形成)からなるコンビネーション抄紙機により、第1の紙層(多孔性繊維膜)として繊維1.1デニールのバンダーPET繊維50重量部と繊維0.4デニールのPET繊維50重量部の坪量が5.0g/m<sup>2</sup>となるように、第2の紙層(多孔性繊維膜補強層)としてのマニラ麻繊維の坪量が10.0g/m<sup>2</sup>となるように抄き合わせ積層シートを得た。次に、該積層シートの第1の紙層と第2の紙層を剥離し、剥離した第1の紙層(多孔性繊維膜)の剥離面に、100℃に加温したロールコーターを用いて一液型ウレタン接着剤(武田薬品工業社

(多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液)

ポリビニルブチラール(積水化学社製、BHS)	2.0重量部
酢酸エチル	18.6重量部
ソルビタンモノオレエート	0.15重量部
(東邦化学社製、ソルボンS80)	

## ヒドロキシエチルセルロース1%水溶液

ポリビニルブチラールの酢酸エチル溶液に乳化剤を添加して攪拌しながらヒドロキシエチルセルロース1%水溶液を滴下しながら加え、60分攪拌して多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液を得た。

## 25重量部

更に、熱可塑性樹脂フィルムの接着面と反対側の面にシリコンオイル(信越化学工業社製 SF8422)を乾燥後の付着量が0.05g/m<sup>2</sup>となるように塗布し本発明の感熱孔版印刷用原紙を得た。評価結果を表1に示す。

【0052】(実施例4)熱可塑性樹脂フィルムとして厚さ2.0μmの二軸延伸ポリエチレンフィルムを用い、以下の処方からなる多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液をワイヤーバー方式で乾燥付着量が1.2g/m<sup>2</sup>になるよう塗工し、紫外線照射器(単位出力80W/cm)より紫外線を10cmの高さより20秒間照射して油層成分を硬化後、60℃で水相を乾燥して多孔性樹脂膜を設けた。

20重量部
製 タケネットA260)
を塗布量が0.2g/m <sup>2</sup> となるように延転後塗布し、先に作製した多孔性樹脂膜面とラミネートを行なった。塗布時の接着剤の粘度は約1000cpsであった。次いで、熱可塑性樹脂フィルムの接着面と反対側の面にシリコンオイル(信越化学工業社製 SF8422)を乾燥後の付着量が0.05g/m <sup>2</sup> となるように塗布した後巻取り、40℃で2日間キュアを行ない本発明の感熱孔版印刷用原紙を得た。評価結果を表1に示す。

【0054】(比較例1)熱可塑性樹脂フィルムとして厚さ2.0μmの二軸延伸ポリエチレンフィルムを用い、以下の処方からなる多孔性樹脂膜形成用W/Oエマルジョン塗工液をダイコート方式で乾燥付着量が7.0g/m<sup>2</sup>になるよう塗工し、50℃で乾燥して多孔性樹脂膜を設けた。

【0055】次いで、スティック防止層としてシリコンオイル(信越化学工業社製 SF8422)を乾燥後の付着量が0.05g/m<sup>2</sup>となるように塗布し本発明の感熱孔版印刷用原紙を得た。評価結果を表1に示す。

【0055】次いで、スティック防止層としてシリコンオイル(信越化学工業社製 SF8422)を乾燥後の付着量が0.05g/m<sup>2</sup>となるように塗布し本発明の感熱孔版印刷用原紙を得た。評価結果を表1に示す。

【0056】(比較例2)多孔性纖維膜の坪量を16g/m<sup>2</sup>とした以外は実施例3と同様にして感熱孔版印刷用原紙を得た。結果を表1に示す。

【0057】  
【表1】

	画像性		裏移り	印刷立上り(枚)	排版インキ量(g/B4・1版)	搬送性	
	初期	50℃強制保存				初期	50℃強制保存
実施例1	○	○	○	○	2.7	△	△
実施例2	○	○	○	○	2.8	△	△
実施例3	○	○	○	○	4.1	○	○
実施例4	○	○	○	○	3.3	○	○
比較例1	○	△	○	○	3.0	△	×
比較例2	×	×	○	×	5.6	○	○

【0058】(特性の測定方法)作製した原紙を(株)リコー製“アリポートJP1300”(サーマルヘッド解像度300dpi)に供給してサーマルヘッド式製版方式により、50mm×50mmの黒べた及び6ポイントの文字を有する原稿を用い製版、印刷を行なった。なお、試験は常温環境で実施した。また、経時変化の評価として画像性と搬送性については、感熱孔版印刷用原紙を50℃で強制的に1週間保存したものについても試験を実施した。

#### (1) 画像性

標準の印刷速度で100枚印刷を行ない、100枚目の印刷物を目視判定により、黒べた部で白抜けが全くないものを○、白抜けが目立つものを×、○と×の中間程度で実用上なんとか使用できるレベルのものを△として評価した。

#### (2) 裏移り

上記の印刷物の95～99枚目について、裏移りを目視判定により、裏うつりのないものを○、両面印刷に耐えられないレベルの裏うつりのものを×、その中間程度で実用上なんとか使用できるレベルのものを△として評価した。

#### (3) 印刷立上り

標準の印刷速度で印刷を行ない、版付けから画像が得られたものを○、版付け後1枚目の印刷で画像が得られたものを△、版付け後2枚目以降の印刷で画像が得られたものを×として評価を行なった。

#### (4) 排版インキ量

上記(1)、(2)の印刷試験終了後、排版を行ない、版に付着したインキの付着量を、試験開始前の感熱孔版印刷用原紙との重量差により求め、B4・1版当りに排版されるインキの付着量を排版インキ量(g/B4・1版)として測定した。

#### (5) 搬送性

(株)リコー製“アリポートJP1300”にて全く問題なく搬送できたものを○、ドラムへの着版時、後端部にシワが入ってしまうものを△、全く搬送できず製版からドラムへの着版まですべて手動により行なう必要があったものを×として評価した。

#### 【0059】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかにように、本発明によれば、インキ通過性が均一でベタ埋まりに優れ、裏移りがなく、有機溶剤を全く使用しないか又は、有機溶剤の使用量を少くした環境に優しい感熱孔版印刷用原紙が提供され、また、熱可塑性樹脂フィルムの片面に多孔性樹脂膜を設け、更にその表面に多孔性纖維層を積層した感熱孔版印刷用原紙を提案することにより、インキ通過性が均一でベタ埋まりに優れ、裏移りがなく、且つ搬送性が優れ、且つ経時変化の少ない有機溶剤を全く使用しないか又は、有機溶剤の使用量を少くした環境に優しい感熱孔版印刷用原紙が提供されるという極めて優れた効果を奏するものである。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H114 AB23 BA01 BA10 DA52 DA55  
DA56 DA60 EA02 EA08  
4F006 AA12 AA16 AA17 AA35 AA38  
AB24 AB42 AB43 BA01 CA01  
CA10 EA01 EA03  
4F212 AA24 AC05 AG20 AH81 UA17  
UN06 UN29 UW17  
4J027 AA01 AB01 AC01 AE01 AG01  
BA04 BA05 BA06 BA07 BA14  
BA19 BA24 BA27 BA29 CB10  
CC03 CC05 CD00